

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-126600

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 J 175/04	J F B			
// C 0 8 G 18/42	N D W			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-271759	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成5年(1993)10月29日	(72)発明者	工藤 一輔 滋賀県甲賀郡甲西町岩根谷ヵ間1020
		(72)発明者	善木 靖一 滋賀県草津市平井1-2-1

(54)【発明の名称】 湿気硬化型接着剤組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 固化速度が非常に速く、他の化合物との相溶性に優れ、鋼板や塩化ビニル板等の様々な被着体への接着性が良好な湿気硬化型接着剤組成物に関する。

【構成】 ポリエステルポリオール及びイソシアネート化合物からなる分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有してなる湿気硬化型接着剤組成物であって、該ポリエステルポリオールが常温で結晶性のポリエステルポリオールと分子内にロジン骨格を有するポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオールを含有するポリエステルポリオール、又は分子内にロジン骨格を有する常温で結晶性のポリエステルポリオールであり、該常温で結晶性のポリエステルポリオールが、(a) $-(CH_2)_n-$ 。一の分子鎖構造を有するグリコールと $-(CH_2)_m-$ 。一の分子鎖構造を有するジカルボン酸 (ただし、 $8 \leq n+m$) とを反応させてなるポリエステルポリオールであることを特徴とする接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルポリオール及びイソシアネート化合物からなる分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有してなる湿気硬化型接着剤組成物であって、該ポリエステルポリオールが常温で結晶性のポリエステルポリオールと分子内にロジン骨格を有するポリエステルポリオールもしくは分子内にロジン骨格を有するポリエーテルポリオールを含有するポリエステルポリオール、又は分子内にロジン骨格を有する常温で結晶性のポリエステルポリオールであり、該常温で結晶性のポリエステルポリオール及び該分子内にロジン骨格を有する常温で結晶性のポリエステルポリオールが、

(a) $-(CH_2)_n-$ 、一の分子鎖構造を有するグリコールと $-(CH_2)_m-$ 、一の分子鎖構造を有するジカルボン酸（ただし、 $14 \leq n+m$ ）とを反応させてなるポリエステルポリオール、もしくは (b) $-(CH_2)_n-$ 、一の分子鎖構造を有するグリコールと $-(CH_2)_m-$ 、一の分子鎖構造を有するジカルボン酸（ただし、 $8 \leq n+m \leq 14$ ）とを反応させてなるポリエステルポリオールの少なくとも一方であることを特徴とする湿気硬化型接着剤組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエステル系ウレタンプレポリマーを含有してなる湿気硬化型接着剤組成物に関し、特に、固化速度が非常に速く、他の化合物との相溶性に優れ、鋼板や塩化ビニル板等の様々な被着体への接着性が良好な湿気硬化型接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエステルポリオールとイソシアネート化合物との反応によって得られるウレタンプレポリマーからなる湿気硬化型接着剤は、常温で硬化反応が進行し、反応後は良好な接着力、耐熱性が得られるため従来より広く使用されている。（特開昭63-189486号公報、特開平2-16180号公報、特開平2-29483号公報、特開平2-32189号公報、特開平3-285982号公報）このような湿気硬化型接着剤は、①非結晶性で常温にて液状②非結晶性で常温にて固形③結晶性で常温にて固形、のものを単独あるいはそれぞれ組み合わせて物性がコントロールされていた。

【0003】 このような湿気硬化型接着剤は、各種用途毎に要求される性能は異なるが、自動ラインに適用される際には速硬化性が特に要求される。速硬化性を満足する為には、上記③の結晶性で常温にて固形のタイプ、特に高結晶性のものが好ましい。しかしながら、高結晶性のポリエステルからなる湿気硬化型接着剤は、初期凝集力（耐クリープ性）、速硬化性に非常に優れているものの、その結晶硬さの為に脆弱になる。また、他のポリエステルポリオールや粘着付与樹脂との相溶性が悪い為、他の化合物を配合することによって接着剤の物性をコン

トロールすることが困難であった。

【0004】 特開平3-252490号公報には、配合物の相溶性を考慮して酸成分として重合ロジンをを用いたポリエステルからなる湿気硬化型接着剤が提案されているが、充分な結晶性が得られず耐クリープ性や速硬化性にも問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は固化速度が非常に速く、初期凝集力に優れ、しかも他のポリエステルポリオールや粘着付与樹脂等との相溶性に優れた湿気硬化型接着剤組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の湿気硬化型接着剤組成物は、ポリエステルポリオール及びイソシアネート化合物からなる分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有してなる湿気硬化型接着剤組成物であって、該ポリエステルポリオールが常温で結晶性のポリエステルポリオールと分子内にロジン骨格を有するポリエステルポリオールもしくは分子内にロジン骨格を有するポリエーテルポリオールを含有するポリエステルポリオール、又は分子内にロジン骨格を有する常温で結晶性のポリエステルポリオールであり、該常温で結晶性のポリエステルポリオールが、(a) $-(CH_2)_n-$ 、一の分子鎖構造を有するグリコールと $-(CH_2)_m-$ 、一の分子鎖構造を有するジカルボン酸（ただし、 $14 \leq n+m$ ）とを反応させてなるポリエステルポリオール、もしくは (b) $-(CH_2)_n-$ 、一の分子鎖構造を有するグリコールと $-(CH_2)_m-$ 、一の分子鎖構造を有するジカルボン酸（ただし、 $8 \leq n+m \leq 14$ ）とを反応させてなるポリエステルポリオールの少なくとも一方であることを特徴とする。

【0007】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明において用いられる常温で結晶性のポリエステルポリオール及び分子内にロジン骨格を有する常温で結晶性のポリエステルポリオールは、 $-(CH_2)_n-$ 、一の分子鎖構造を有するグリコールと $-(CH_2)_m-$ 、一の分子鎖構造を有するジカルボン酸を反応させて得られるものであり、具体的にはエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、等のグリコールと、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸、ドカメチレンジカルボン酸、等のジカルボン酸を、(a) $14 \leq n+m$ 及び/または (b) $8 \leq n+m \leq 14$ となるように選択して反応させて得られる。 $n+m$ が8未満になるとポリエステルポリオールの結晶性が低くなり、得られる湿気硬化型接着剤組成物の固化速度や初期接着強度が調整しにくくなる。

【0008】 本発明において用いられる分子内にロジン

骨格を有するポリエステルポリオールもしくは分子内にロジン骨格を有するポリエーテルポリオールとは、アビエチン酸類及びその変性物を、それらと反応し得る官能基例えばエポキシ基やアミノ基等を有するポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオールに反応させて得られる。

【0009】本発明において用いられる分子内にロジン骨格を有する常温で結晶性のポリエステルポリオールとは、アビエチン酸類及びその変性物を、それらと反応し得る官能基を有する常温で結晶性のポリエステルポリオールに反応させて得られる。ロジン骨格は、ポリエステルポリオールの分子末端に導入されていても分子鎖中に分岐して導入されていても良い。

【0010】本発明において用いられるイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートの液状変性物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、シクロヘキサメチレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート等が挙げられる。これらのイソシアネート化合物のうち、蒸気圧や毒性からジフェニルメタンジイソシアネート及びその変性物が好ましい。

【0011】また、本発明の湿気硬化型接着剤組成物は、ロジン骨格を有し結晶性のポリエステルポリオールを主成分とするが、所望により非結晶性のポリエステルポリオールからなるウレタンプレポリマーや、熱可塑性エラストマー、粘着付与樹脂、可塑剤、触媒、充填剤、染料、顔料等が加えられても良い。

【0012】

【作用】本発明の湿気硬化型接着剤組成物は、高結晶性のポリエステルポリオールとロジン骨格を有するポリエステルポリオールもしくはポリエーテルポリオールの混合ポリオール、又はロジン骨格を有する高結晶性のポリエステルポリオールとイソシアネート化合物から得られるウレタンプレポリマーを含有しているので、固化速度、他の化合物との相溶性及び鋼板や塩化ビニル板等の様々な被着体への接着性に優れている。

【0013】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明する。

実施例1

デカメチレンジカルボン酸と1, 6-ヘキサジオールとを反応させて得られたポリエステルジオール（重量平均分子量3, 200、水酸基価27、常温で結晶性のポリエステルポリオールに相当する）700gとロジン含有ポリエーテル系ポリオール（重量平均分子量1, 000、水酸基価97、ロジン含有量65重量%、分子内にロジン骨格を有するポリエーテルポリオールに相当する）300gを90℃で溶融混合した後、ジフェニルメタンジイソシアネート160gを添加し、窒素気流下で3時間反応させてウレタンプレポリマーからなる湿気硬

化型接着剤を調整した。

【0014】この湿気硬化型接着剤の性能を、次の方法で測定して評価した。その結果をまとめて表1に示す。

【0015】（1）相溶性

140℃雰囲気中に8時間放置し、溶融時の外観を観察した。

【0016】（2）固化速度

ハンドガンを用い、得られた湿気硬化型接着剤を120℃に加熱溶融させて木質ボードにスプレー塗装し（塗布量100g/m²）、一定の放置時間において、これに軟質PVCシートを張り合わせて圧着し（0.2kg/cm² × 15秒）、その後シートを引き剥がす。この軟質PVCシートが界面から剥がれる最長の放置時間を、固化速度（オープンタイム）とした。なお、高粘度のものは、塗布可能な温度に加熱溶融させてスプレー塗布した。

【0017】（3）初期クリープ

上記のように木質ボードに軟質PVCシートを張り合わせて圧着した後、直ちに100gの荷重下で、90°剥離クリープ試験（相対湿度65%、温度20℃）を行い、2時間後のズレ長さを測定した。なお、試験片は25mm幅である。このズレ長さが小さいほど、初期凝集力や初期接着力が良いと言える。

【0018】（4）接着強度

上記のように木質ボードに軟質PVCシートを張り合わせて圧着し、相対湿度65%、温度20℃で24時間養生した後、200mm/minで引張速度でオートグラフにより180°剥離試験を行い（20℃）、剥離強度を測定した。なお、試験片は25mm幅である。この剥離強度が大きいほど硬化後の接着力が良いと言える。

【0019】（4）熱劣化後接着強度

上記のように木質ボードに軟質PVCシートを張り合わせて圧着し、相対湿度65%、温度20℃で24時間養生した後、85℃の雰囲気にて100時間放置し、その後20℃雰囲気中に放冷し、同様に接着強度を測定した。

【0020】実施例2

デカメチレンジカルボン酸と1, 6-ヘキサジオールとを反応させて得られたポリエステルジオール（重量平均分子量3, 200、水酸基価27、常温で結晶性のポリエステルポリオールに相当する）300gと、アジピン酸と1, 4-ブタンジオールとを反応させて得られたポリエステルポリオール（重量平均分子量2, 000、水酸基価56、常温で結晶性のポリエステルポリオールに相当する）200gと、ロジン含有ポリエステル系ポリオール（重量平均分子量2, 000、水酸基価57、分子内にロジン骨格を有するポリエステルポリオールに相当する）100gを90℃で溶融混合した後、ジフェニルメタンジイソシアネート130gを添加し、窒素気流下で3時間反応させてウレタンプレポリマーからなる湿気硬化型接着剤を調整した。

【0021】この湿気硬化型接着剤の性能を、次の方法で測定して評価した。その結果をまとめて表1に示す。

【0022】実施例3

実施例1で得られたウレタンプレポリマー100gに、熱可塑性樹脂として、メルトインデックス(MI)2500、酢酸ビニル含有量14重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体30gを溶融混合して湿気硬化型接着剤を調整した。

【0023】この湿気硬化型接着剤の性能を、次の方法で測定して評価した。その結果をまとめて表1に示す。

【0024】比較例1

デカメチレンジカルボン酸と1, 6-ヘキサジオールとを反応させて得られたポリエステルジオール(重量平均分子量3, 200、水酸基価27)300gに、ジフェニルメタンジイソシアネート36gを添加し、90℃にて3時間反応させて湿気硬化型接着剤を調整した。

【0025】この湿気硬化型接着剤の性能を、次の方法で測定して評価した。その結果をまとめて表1に示す。

【0026】比較例2

デカメチレンジカルボン酸と1, 6-ヘキサジオールとを反応させて得られたポリエステルジオール(重量平均分子量3, 200、水酸基価27)300gと、アジ*

*ピン酸と1, 4-ブタンジオールとを反応させて得られたポリエステルポリオール(重量平均分子量3, 000、水酸基価30)200gを90℃で溶融混合した後、ジフェニルメタンジイソシアネート65gを添加し、窒素気流下で3時間反応させてウレタンプレポリマーからなる湿気硬化型接着剤を調整した。

【0027】この湿気硬化型接着剤の性能を、次の方法で測定して評価した。その結果をまとめて表1に示す。

【0028】比較例3

デカメチレンジカルボン酸と1, 6-ヘキサジオールとを反応させて得られたポリエステルジオール(重量平均分子量3, 200、水酸基価27)300gと、ジフェニルメタンジイソシアネート40gを添加し、窒素気流下で3時間反応させてウレタンプレポリマー100gに、熱可塑性樹脂として、メルトインデックス(MI)2500、酢酸ビニル含有量14重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体30gを溶融混合して湿気硬化型接着剤を調整した。

【0029】この湿気硬化型接着剤の性能を、次の方法で測定して評価した。その結果をまとめて表1に示す。

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
1.6HD / DDA	700	300	60	300	300	61.8
1.4HD / AA		200			200	
ロジン系PES	300	100	25.8			
MDI	160	130	13.8	36	65	8.2
EVA			30			30
相 溶 性	◎	◎	○	-	分離	分離
固化速度(秒)	5	13	7	4	10	6
初期グリップ(mm)	0	0	0	0	凝 10	凝 50
接着強度(kg/25mm)	*18.5	*17.9	13.5	6.0	8.0	3.6
熱老化後強度	*18.3	*18.2	10.5	8.8	8.6	4.0

凝：接着剤凝集破壊

*：PVC材破

【0031】実施例4

デカメチレンジカルボン酸と1, 6-ヘキサジオールとを反応させて得られたポリエステルポリオール(重量平均分子量4, 500、水酸基価23)300gと、ア

ジピン酸と1, 6-ヘキサジオールを反応させて得られたポリエステルポリオール(重量平均分子量2, 000、水酸基価56)300gと、ロジン含有ポリエステルポリオール(重量平均分子量2, 000、水酸基価5

7) 300gを90℃で溶融混合した後、ジフェニルメタンジイソシアネート144gを添加し、窒素気流下で3時間反応させてウレタンプレポリマーからなる湿気硬化型接着剤を調整した。

【0032】この湿気硬化型接着剤を、120℃にて各*

*種基材に50g/m²塗布した後、25℃65%Rh雰囲気にて3日間養生し、接着強度を測定した。その結果をまとめて表2に示す。

【0033】

【表2】

(接着強度: kg/25mm)

	実施例1	実施例3	実施例4
PPF ^{*1} × 木質ボード	3.2 PPF材破	3.1 PPF材破	3.2 PPF材破
軟質PVC ^{*2} × Ep塗装鋼板	10.5 PVC材破	6.7 鋼板界面	11.1 PVC材破
ABS × PESシート	6.5 PES材破	4.6 ABS界面	7.2 PES材破

*1: プライマー処理したPPフォーム

*2: 2mm厚、42%可塑剤含

【0034】

【発明の効果】本発明の湿気硬化型接着剤組成物は、固化速度が非常に速く、且つ初期凝集力が高いので、作業工程の大幅な短縮が可能である。しかも、他のポリエス

テルや熱可塑性樹脂との相溶性が高いため、多数の異なる用途に対して微妙な物性の調製が容易である。また、鋼板や塩化ビニル板等の様々な被着体への接着性に優れている。